

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-092466

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C09K 11/06

(21)Application number : 07-241337

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1995

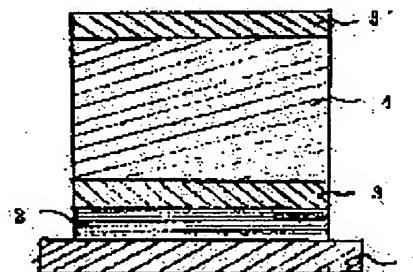
(72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multicolor light emission element which has high color purity and high efficiency by having an organic layer sandwiched between a pair of electrodes, and a film by which light emitted from the organic layer is subjected to phosphor conversion to the outside of a reflective electrode located on the outgoing side.

SOLUTION: A phosphor conversion film 2, a reflective electrode 3, an organic layer 4, and a reflective electrode 3' are stacked one on another over a substrate 1 to constitute an organic electroluminescent element. The reflective electrodes used are electrically conducting films having functions to reflect light emitted from the organic film, and of the pair of reflective films one has a reflectance value of 70% or higher and the other has a reflectance value of 25% or higher, e.g. the films are constructed of laminated reflective electrodes each consisting of a metallic electrode or a metallic film and a transparent electrode, or a transparent electrode and a metallic film. One of the pair of reflective electrodes preferably contains either a stack of a high-refractive-index dielectric substance and a transparent electrode or a dielectric multilayer film, and an optical film thickness between reflective interfaces which is determined by the pair of reflective electrodes is set so that the intensity of light of a specific wavelength is increased.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2838063

[Date of registration] 09.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Relevance: The following description is disclosed in paragraphs marked by box on Page (2) and a paragraph [0014] on page (4), and FIG 2 on pages (34).

5

BOX

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1]        An organic electroluminescent element including a pair of reflective electrodes between which an organic layer is sandwiched, and a fluorescence conversion film which is arranged outside of the reflective electrode on a side from which light emitted from the organic layer is extracted and by which the color of the light is subjected to fluorescence conversion, characterized in that optical film thickness between reflective interfaces which is determined by the pair of reflective electrodes is set so that the intensity of light of a specific wavelength is increased, and in that the fluorescence conversion film absorbs the light of the specific wavelength so as to serve to cancel the directivity of the light and to change the light to isotropic light.

[Claim 2]        An organic electroluminescent element according to claim 1, wherein the light of the specific wavelength is a light of blue region whose wavelength ranges from 420 to 490nm.

20 [Claim 3]        An organic electroluminescent element according to claim 1, wherein one of the paired reflective electrodes has a reflectance of 50% or more, the other of the reflective electrodes having a reflectance of 25% or more.

[Claim 4] An organic electroluminescent element according to claim 1, wherein the organic layer is selected so as to emit light of blue region.

[Claim 5] An organic electroluminescent element according to claim 1, wherein one of the paired reflective electrodes is a lamination of a high-refractive-index dielectric material and a transparent electrode.

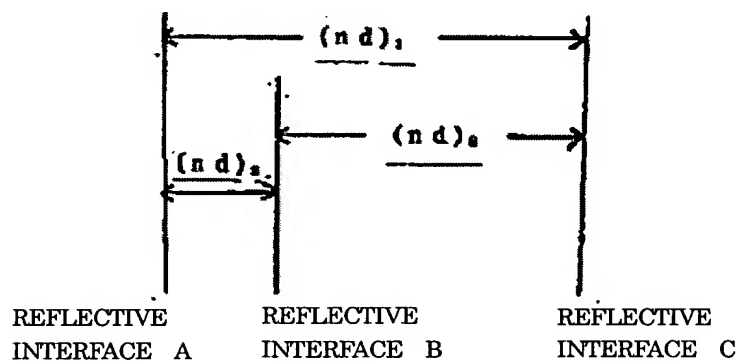
[Claim 6] An organic electroluminescent element according to claim 1, wherein one of the paired reflective electrodes includes a dielectric multilayer film.

[Claim 7] An organic electroluminescent element according to claim 1, wherein at least two types of the fluorescence conversion films are provided in the organic electroluminescent element, one of the fluorescence conversion films serves to convert light of blue region which is emitted from the organic layer into light of green region, and the other of the fluorescence conversion films serves to convert the light of the blue region into light of red region, so that the organic electroluminescent element serves as a multicolor emission element.

[0014] In the case of structure with a combination of transparent electrode/organic layer in the above-described items (1) to (4), if the refractive index of the transparent electrode is not more than 1.8, the interface between the transparent electrode and the organic layer become a reflective interface. As described above, there are at least two reflective interfaces corresponding with a pair of electrodes. One of the characterizing features of the present invention is that optical path length between the reflective interfaces is set at a specific value. Furthermore, when there are three reflective

interfaces as shown in FIG. 2, there are three optical path length, namely,  $(nd)_1$ ,  $(nd)_2$  and  $(nd)_3$ . In this case, at least one of  $(nd)_1$ ,  $(nd)_2$  and  $(nd)_3$  may meet the relation of the above-described equation ( I ). It is noted that when  $(nd)_1$  and  $(nd)_2$  meet the relation of the above-described equation ( I ), the increase in the intensity of emitted light of a wavelength  $\lambda$  becomes great, which is preferable. When there are more than three reflective interfaces, it may be thought similarly to the above-described case of three reflective interfaces.

FIG 2



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-92466

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平7-241337

(22) 出願日 平成7年(1995)9月20日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 視野角が広い上、色純度が高く、高効率の多色発光素子を実現できる有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略記する）を提供すること。

【解決手段】 有機層を挟持する一対の反射性電極を有し、かつ光を取り出す側の反射性電極の外部に蛍光変換膜を備えた有機EL素子において、一対の反射性電極によって定められる反射性界面間の光学膜厚が、有機層より放出された光のうち特定波長の光の強度を増強するように設定され、かつ上記蛍光変換膜が、該特定波長の光を吸収し、その方向性を消去し、等方化する機能を有する有機EL素子である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機層を挟持する一对の反射性電極を有し、かつ有機層より放出された光を取り出す側の反射性電極の外部に、該光の色を蛍光変換する膜を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、一对の反射性電極によって定められる反射性界面間の光学膜厚が、有機層より放出された光のうち特定波長の光の強度を増強するように設定され、かつ上記蛍光変換する膜が、該特定波長の光を吸収し、その方向性を消去して等方化する機能を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 特定波長の光が波長420～490nmの青色領域の光である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一对の反射性電極において、一つの反射性電極の反射率が50%以上であり、かつ他方の反射性電極の反射率が25%以上である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 有機層が、青色領域の放出光を与えるように選定されている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 一对の反射性電極の一つが、高屈折率誘電体と透明電極との積層体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 一对の反射性電極の一つが、誘電体多層膜を含むものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 蛍光変換する膜が少なくとも二種設けられており、その一つの膜が有機層より放出された青色領域の光を緑色領域の光に変換し、かつ他の一つの膜が該青色領域の光を赤色領域の光に変換する多色発光素子である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略記することがある。）に関し、さらに詳しくは、特定の構成を有し、視野角が広い上、色純度が高く、高効率の多色発光素子を実現できる有機EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、EL素子は自己発光性であるため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるとともに、取扱いが容易であることから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。EL素子には、発光材料に無機化合物を用いた無機EL素子と有機化合物を用いた有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしうるために、その実用化研究が積極的なされている。上記有機EL素子の構成については、陽極／発光層

／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極などの構成のものが知られている。該正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入輸送層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔注入輸送層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入輸送層より注入された電子は、正孔注入輸送層が電子を輸送しないので、正孔注入輸送層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。このような有機EL素子を多色発光素子とするには、例えば（1）青色発光を蛍光変換により緑色や赤色に変換し、多色発光とする蛍光変換法（特開平3-152897号公報、特開平5-258860号公報）、（2）白色発光をカラーフィルターにより、赤、緑、青色に変換して多色発光とする白色カラーフィルター法〔“Semicond. Sci. Technol.”第6巻、第305～323ページ（1991年）〕、（3）微小共振器により、白色又は様々な色を含む発光から、赤、緑、青色を実現させて多色発光とする微小共振器法などが知られている。

【0003】しかしながら、上記（1）の方法においては、良好に赤、緑、青色を実現できるものの、赤色への変換効率が充分ではなく、この変換効率を高くすることが求められている。また、（2）の方法においては高輝度の赤、緑、青色を得るためには高輝度の白色発光を必要とするが、これまで、高輝度の白色発光を放出する有機EL素子は見出されていないのが実状である。さらに、（3）の方法は視野角が狭いという欠点を有している。一方、国際特許公開94-07344号には、誘電体多層膜上に透明電極、有機層及び対向電極を順次設けた微小共振器素子が開示されている。しかしながら、この素子は発光色の色純度が良いなどの長所を有しているものの、視野角が狭いという欠点を有しており、その改良が求められていた。また、特開平6-283270号公報、特開平7-142171号公報にもこれに類似した素子が開示されているが、これらの素子も上記と同様の欠点を有している。さらに、特開平6-275381号公報には、上記と類似の素子であるが、光学的距離を二種以上として、微小共振器構成の素子を複数設けた多色発光有機EL素子が開示されている。しかしながら、この技術で多数の素子、例えばディスプレイを実現しても視野角が限られるという問題が生じる。また、反射膜として誘電体多層膜を用いず、高屈折性透明電極などを用いた技術が開示されている（特願平6-27853号）。しかしながら、この技術においては、視野角については問題とはならないものの、多色発光が得にくく、

色純度も必ずしも充分ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下において、視野角が広い上、色純度が高く、高効率の多色発光素子を実現できる有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の好ましい性質を有する有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、有機層を挟持する一対の反射性電極を有し、かつ有機層より放出された光を取り出す側の反射性電極の外部に、特定の機能を有する蛍光変換膜を備えた素子であって、該一対の反射性電極によって定められる反射性界面間の光学膜厚が特定の値に設定された素子が、その目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0006】すなわち、本発明は、有機層を挟持する一対の反射性電極を有し、かつ有機層より放出された光を取り出す側の反射性電極の外部に、該光の色を蛍光変換する膜を備えた有機EL素子において、一対の反射性電極によって定められる反射性界面間の光学膜厚が有機層より放出された光のうち特定波長の光の強度を増強するように設定され、かつ上記蛍光変換する膜が、該特定波長の光を吸収し、その方向性を消去して等方化する機能を有することを特徴とする有機EL素子を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、一対の反射性電極と、この一対の電極間に挟持された有機層と、該有機層より放出された光を取り出す側の反射性電極の外部に設けられた蛍光変換する膜（以下、蛍光変換膜と称する）とを必須構成要素とするものである。図1は本発明の有機EL素子の構成の一例を示す概略断面図であって、基板1上に、蛍光変換膜2、反射性電極I3、有機層4及び反射性電極II3'が順次積層された構造を示す。本発明のEL素子において用いられる反射性電極は、有機層から放出される光を反射する機能を有する電気伝導性膜であり、通常反射率10%以上のものであるが、一対の反射性電極のうち、一方が反射率50%以上、特に70%以上であり、他方が反射率25%以上であるのが、本発明の効果の点から好ましい。このような反射性電極としては、次の(1)～(4)に示すものを挙げることができる。

【0008】(1) 金属電極

光を反射する金属からなるもの、例えばAu, Ag, Al, Pt, Cu, Mn, Mg, Ca, Li, Yb, Eu, Sr, Ba, Naなど、及びこれらの金属の中から適宜二種以上選び形成された合金、具体的にはMg:Ag, Al:Li, Al:Ca, Mg:Liなどからなるものを挙げることができる。これらの金属又は合金の中

で、仕事関数4.0eV以下のものは陰極として好ましく、一方4.5eV以上のものは陽極として好適である。

(2) 金属膜/透明電極又は透明電極/金属膜からなる積層反射性電極

透明電極自体は反射率が低いので、金属膜と積層することにより、反射率を高めることができる。透明電極としては、導電性酸化物が好ましく、特にZnO:Al, ITO(インジウムチンオキシド), SnO<sub>2</sub>:Sb, InZnOなどが好ましい。一方、金属膜としては、上記(1)で述べた金属又は合金からなる膜を好ましく挙げることができる。この積層反射性電極においては、有機層と接する部分に透明電極、金属膜のいずれを設けてもよい。

【0009】(3) 誘電体膜/透明電極又は透明電極/誘電体膜からなる積層反射性電極

透明電極自体は、前記したように反射率が低いので、高屈折率又は低屈折率の誘電体膜を積層することにより、反射率を高めることができる。ここで、高屈折率誘電体膜としては、屈折率1.9以上の透明性酸化物膜や透明性窒化物膜が好ましく、また、硫化物膜又はセレン化合物も透明性のものであれば好ましい。このような高屈折率誘電体膜の例としては、ZnO, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, GaN, GaInN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS, ZnSe, ZnSSeなどからなる膜が好ましく挙げられる。また、これらを粉体にしポリマー中に分散させて形成した膜を用いてもよい。一方、低屈折率誘電体膜としては、屈折率1.5以下の透明性の酸化物やフッ化物からなる膜、該酸化物やフッ化物を粉体にしポリマー中に分散させて形成した膜、あるいはフッ素化ポリマー膜などを好ましく挙げることができる。具体的にはMgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, NaAlF<sub>4</sub>, SiOFなどからなる膜、これらの化合物を粉体にしポリマー中に分散させて形成した膜、あるいはフッ素化ポリオレフィン、フッ素化ポリメタクリレート、フッ素化ポリイミドなどからなる膜が好適である。

【0010】(4) 誘電体多層膜/透明電極又は誘電体多層膜/金属電極からなる積層反射性電極

この積層反射性電極における誘電体多層膜は、上記(3)で説明した高屈折率の誘電体膜と低屈折率の誘電体膜とを、光学膜厚が $\lambda/4$  ( $\lambda$ は放出する光の波長)になるように、交互に多数回積層し形成したものが、反射率50%以上実現でき好適である。また、透明電極としては、上記(2)で説明したものを挙げることができる。金属電極としては、上記(1)で説明したものを挙げることができる。

【0011】本発明においては、一対の反射性電極の一つが、高屈折率誘電体と透明電極との積層体又は誘電体多層膜を含むものが特に好適である。このような反射性電極は、例えば蒸着法やスパッタリング法などにより作



製することができる。蒸着法の例としては、抵抗加熱法や電子ビーム法などが挙げられ、またスパッタリング法の例としては、DCスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、ECR（エレクトロンサイクロトロンレゾナンス）法などが挙げられる。本発明においては、上記一对の反射性電極によって定められる反射性界面間の光学膜厚を、有機層より放出された光のうち特定波長の光の強度が増強するように設定することが必要である。すなわち、式（I）

$$(nd) \times 4\pi / \lambda + \phi = 2m\pi \quad \cdots (I)$$

の関係を満たすように、二つの反射性界面間の光学膜厚（ $nd$ ）が設定される。ここで、 $\lambda$ は増強したい光の波長を示す。 $\phi$ は二つの反射性界面で生じる反射によって与えられる位相変化の和を示し、例えば一つの反射性界面が金属によって与えられるときは、 $\phi$ には $\pi$ だけ寄与することが知られている。 $m$ は1～10の整数である。

【0012】本発明においては、上記特定波長、すなわち $\lambda$ として420～490nmの青色領域に設定するのが好ましい。該反射性界面は、反射性電極層と有機層との界面又は反射性電極層の有機層と接していない面であり、前記反射性電極の態様（1）～（4）に対応して、次の反射性界面がある。

（1）金属電極と有機層との界面が反射性界面となる。

（2）透明電極／金属膜／有機層の構成においては、金属膜と有機層との界面が反射性界面となり、一方金属膜／透明電極／有機層の構成においては、透明電極と金属膜との界面が反射性界面となる。

【0013】（3）-① 誘電体膜／透明電極の場合

（ア）基板／低屈折率誘電体膜／透明電極／有機層の構成においては、透明電極と低屈折率誘電体膜との界面が反射性界面となる。

（イ）基板／高屈折率誘電体膜／透明電極／有機層の構成においては、基板と高屈折率誘電体膜との界面又は透明電極と高屈折率誘電体膜との界面が反射性界面となる。

（ウ）基板がない方の界面については、誘電体膜／透明電極との界面又は誘電体膜の透明電極と接していない方の界面が反射性界面となる。

（3）-② 透明電極／誘電体膜の場合

通常誘電体膜は導電性でないため用いることができないが、導電性の場合に限って用いることができる。このとき、誘電体膜と有機層の界面が反射性界面となる。

（4）誘電体多層膜／透明電極／有機層の構成においては、誘電体多層膜と透明電極との界面が反射性界面となる。ただし、この界面では、位相変化を公知の文献〔例えば“Appl. Phys. Lett.”第61巻、第2287ページ（1992年）〕により、正確に算出して考慮する必要がある。一方、誘電体多層膜／金属電極／有機層の構成においては、金属電極と有機層との界面が反射性界面となる。

【0014】なお、上記（1）～（4）において、透明電極／有機層の構成の場合、透明電極の屈折率が1.8以下であれば、透明電極と有機層との界面も反射性界面となる。以上のように、反射性界面は一对の電極に対応して必ず少なくとも2つ存在する。この反射性界面間の光学距離が特定の値に設定されているのが本発明の特徴の一つである。また、図2に示すように、反射性界面が三つあるときには、 $(nd)_1$ 、 $(nd)_2$ 及び $(nd)_3$ の三つの光学距離が存在する。この場合、 $(nd)_1$ 、 $(nd)_2$ 及び $(nd)_3$ のうち、少なくとも一つが、前記式（I）の関係を満足すればよい。なお、 $(nd)_1$ 、 $(nd)_2$ が式（I）の条件を満足する場合、放出光の波長 $\lambda$ における強度の増強がより大きくなり、好ましい。また、反射性界面が三つより多く存在するときは、上記の三つの反射性界面がある場合と同様に考えればよい。

【0015】本発明のEL素子における蛍光変換膜は、有機層より放出される中心波長 $\lambda$ の光の色を変えるために、放出光を取り出す側の反射性電極の外部に設けられるものであって、蛍光体からなっている。この蛍光変換膜に用いられる材料としては無機蛍光体、有機蛍光体があり、特に有機蛍光物質をポリマー中に分散したものが好適である。この有機蛍光物質としては、例えばクマリン類、ローダミン類、フルオレセイン類、シアニン類、ポリフィリン類、ナフタルイミド類、ペリレン類、キナクリドン類などが、蛍光量子収率が高いので好ましい。特に好ましいものは、ポリマーバインダー中に分散された状態で蛍光量子収率が0.3以上のものである。この有機蛍光物質は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ポリマーバインダーとしては、透明性樹脂、例えばポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアミク酸、ポリオレフィン、ポリスチレンなどが好ましく用いることができる。

【0016】この蛍光変換膜は、有機層より放出される中心波長 $\lambda$ の光を吸収し、その方向性を消去して等方化する機能も有している。このような蛍光変換膜の作製方法については特に制限はなく、様々な方法を用いることができる。例えばポリマーバインダー中に有機蛍光物質を分散させたのち、これをキャスト法、スピニング法、印刷法、バーコート法、押出し成形法、ロール成形法、プレス法、スプレー法、ロールコート法などの方法を用いて、通常500～50000nm、好ましくは1000～5000nmの膜厚になるように製膜することにより、蛍光変換膜が得られる。これらの製膜方法において有機溶媒を用いる場合には、該有機溶媒としては、例えばジクロロメタン；1，2-ジクロロエタン；クロロホルム；アセトン；シクロヘキサノン；トルエン；ベンゼン；キシレン；N，N-ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；1，2-ジメトキシエタ

ン；ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを用いることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0017】本発明のEL素子においては、前記したように、一対の反射性電極において、一つの反射性電極の反射率が50%以上、特に70%以上で、かつ他方の反射性電極の反射率が25%以上であるのが好ましいが、波長λの選択性を高める場合には、二つの反射性電極の反射率が50%以上であるのが特に有利である。このような本発明のEL素子は、次に示す二つの顕著な効果を奏する。

(1) 波長λの選択性を与える場合、通常視野角依存性が生じる。これは、正面方向（光放出する電極面に垂直方向）より角度をつけて観察する場合、放出光の強度が著しく弱くなるとともに、波長λの選択性がくると、放出光の色ずれをもたらす。これに対し、本発明のEL素子においては、放出光は蛍光変換膜で吸収され、蛍光が再度放出される。したがって、この蛍光は等方性であるため、視野角依存性がなくなるとともに、視野角による色ずれが全く生じない。

(2) 本発明のEL素子においては、蛍光変換膜の変換効率を高めることができる。蛍光変換膜の変換効率は色度に依存する、すなわち変換効率が最大となる色合い（色度）が存在するという知見が得られたので、この知見に基づき、特定の色度が得られるように光学膜厚を設定すれば、蛍光変換効率は最大となる。

【0018】ここで、蛍光変換効率とは、次式で定義されるものである。

蛍光変換効率(%) = [ 蛍光変換膜を設けた後の輝度 / 蛍光変換膜を設ける前の輝度 ] × 100

この蛍光変換効率が大きいほど、素子は効率が高くなり、好ましい。本発明のEL素子においては、蛍光変換膜が少なくとも二種設けられ、その一つの膜が有機層より放出される青色領域の光を緑色領域の光に変換し、かつ別の一つの膜が該青色領域の光を赤色領域の光に変換するように設定された場合、緑色、赤色を含む様々な色が実現でき、多色発光素子が得られる。

【0019】図3は、本発明の多色発光素子の構成の一例を示す概略断面図であって、基板1上に透明層5、緑色蛍光変換膜2G及び赤色蛍光変換膜2Rが設けられ、これらの上に反射性電極I3、有機層4及び反射性電極II3'が順次積層された構造を示している。図3において、有機層4より青色光が放出される場合、透明層5から青色光が、緑色蛍光変換膜2Gから緑色光が、赤色蛍光変換膜2Rから赤色光が放出され、青、緑及び赤色の3色が実現できる。本発明の有機EL素子の構成としては、例えば(1) 基板/蛍光変換膜/反射性電極I/有

機層/反射性電極II、(2) 蛍光変換膜/基板/反射性電極I/有機層/反射性電極II、(3) 基板/反射性電極I/有機層/反射性電極II/蛍光変換膜などの構成が可能である。

【0020】このような構成においては、蛍光変換膜が設けられている側の反射性電極から、有機層より放出された光を取り出すために、この反射性電極の光反射率は、他方の反射性電極の光反射率より小さいことが好ましい。また、光を取り出す経路に基板がある場合には、この基板としては、光透過性を有するものが用いられる。このような基板としては、例えばガラス、石英、有機高分子化合物などからなるものが挙げられるが、これらの中では、屈折率1.6以下のものが好適である。なお、上記構成(1)及び(3)において、蛍光変換膜と反射性電極との間に、所望により光透過性の層を介在させてもよい。この光透過性の層としては、例えばガラス、酸化物、透明性ポリマーなどからなる層が挙げられる。

【0021】本発明の有機EL素子において、一対の反射性電極の間に挟持される有機層部としては、例えば陽極の反射性電極側から陰極の反射性電極側にかけて

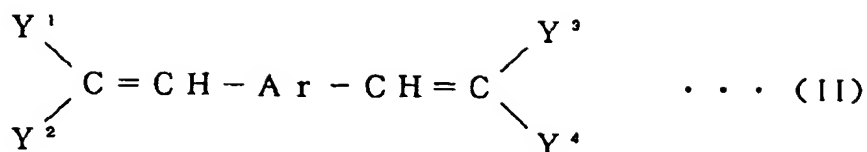
- (1) 発光層
- (2) 正孔輸送領域層/発光層
- (3) 正孔輸送領域層/発光層/電子注入層
- (4) 発光層/電子注入層
- (5) 有機半導体層/発光層
- (6) 有機半導体層/電子障壁層/発光層
- (7) 正孔輸送領域層/発光層/付着改善層

である構成などを挙げることができる。これらの構成の中で、正孔輸送領域層/発光層、正孔輸送領域層/発光層/電子注入層及び正孔輸送領域層/発光層/付着改善層の構成が好適である。

【0022】上記有機層部における発光層としては、通常の発光層と同様に、(a) 注入機能（電圧印加時に、陽極又は正孔輸送領域層より正孔を注入可能であり、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入可能である。）、(b) 輸送機能（正孔及び電子を電界の力により移動させることが可能である。）、(c) 発光機能（正孔と電子の再結合の場を提供し、発光させることが可能である。）を有するものである。この層の厚さは、特に制限はなく、適宜状況に応じて決定することができるが、好ましくは1nm～10μm、特に好ましくは5nm～5μmである。ここで、好ましい発光材料（ホスト材料）としては、一般式(II)

【0023】

【化1】



【0024】〔式中、 $Y^1 \sim Y^4$  は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、 $Y^1 \sim Y^4$  は、同一でも、また互いに異なってもよく、 $Y^1$  と  $Y^2$  及び  $Y^3$  と  $Y^4$  は、互いに置換している基と結合して、置換あるいは無置換の飽和五員環又は置換あるいは

無置換の飽和六員環を形成してもよい。 $Ar$ は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基を表し、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、 $Ar$ が無置換フェニレン基の場合、 $Y^1 \sim Y^4$  は、それぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。〕

一般式 (III)



〔式中、 $A$ 及び $B$ は、それぞれ上記一般式(II)で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよく、 $Q$ は共役系を切る二価基を示す。〕

又は一般式 (IV)

【0025】

〔化2〕

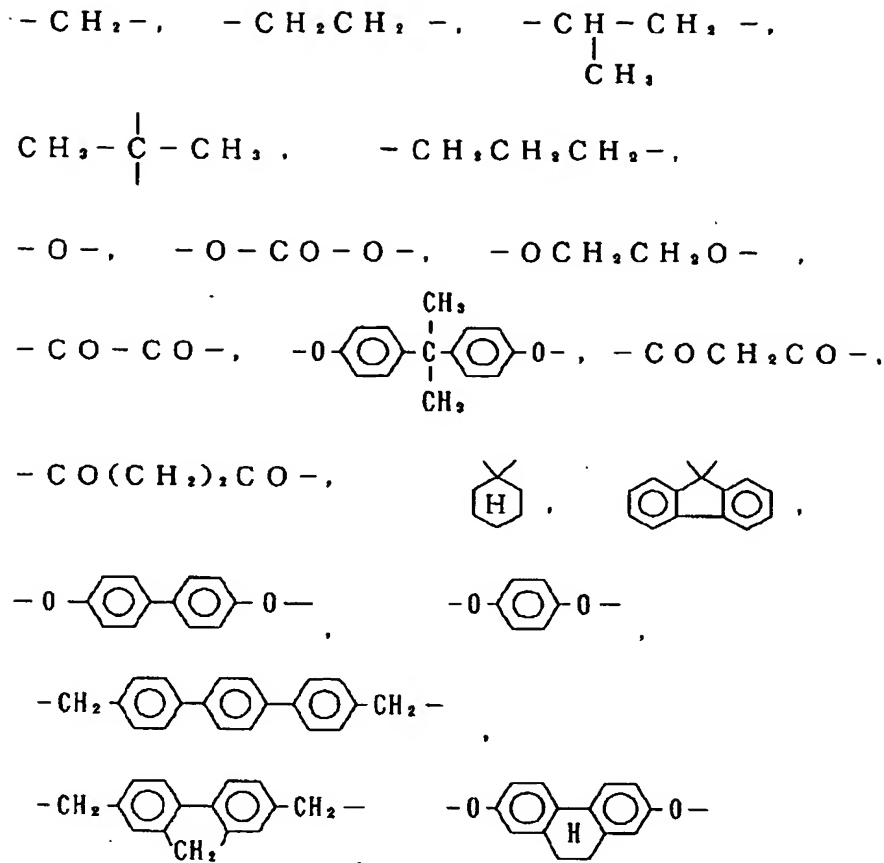


【0026】〔式中、 $A^1$ は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。 $A^2$ は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。 $Y^5$ 及び $Y^6$ は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。なお、 $Y^5$ 、 $Y^6$ は、同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、単一置換の場合、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有する若

しくは有しないフェニル基である。 $Y^5$ の各置換基は $A^1$ と結合して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様に $Y^6$ の各置換基は $A^2$ と結合して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、 $Q$ は、共役を切る二価基を表す。〕で表される化合物が挙げられる。なお、一般式(III)及び(IV)における $Q$ は共役系を切る二価基を示すが、ここで共役とは、 $\pi$ 電子の非極在性によるもので、共役二重結合あるいは不対電子又は孤立電子対によるものも含む。 $Q$ の具体例としては、

【0027】

〔化3〕

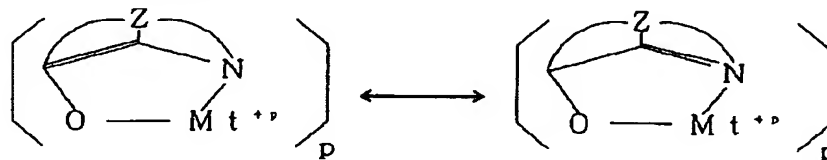


【0028】などを挙げることができる。このように共役系を切る二価の基を用いる理由は、上記で示されるAあるいはBを形成する化合物〔すなわち、一般式(II)の化合物〕を、単独で本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色と、一般式(III)で表される化合物を本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色とが変わらぬようにするためである。つまり、一般式(II)又は一般式(III)で表される化合物を用いた発光層が、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようにするためである。また、共役系を切る二価基で接続するとガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることが

でき、発光均一性を向上させている。さらに、共役系を切る二価基で結合していることにより、EL発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。さらに、発光材料(ホスト材料)の好ましいものとして、8-ヒドロキシキノリン、又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシシノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキシシノイド化合物の例は下記構造式を満たすものである。

【0029】

【化4】



【0030】〔式中、Mtは金属を表し、pは1~3の整数であり、かつ、Zはそのそれぞれの位置が独立であって、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を示す。〕

ここで、Mtで表される金属は、一価、二価又は三価の

金属、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム又はカルシウムなどのアルカリ土類金属、あるいはホウ素又はアルミニウムなどの土類金属である。一般に有用なキレート化合物であると知られている一価、二価又は三価の金属はいずれも使

用することができる。また、Zは、少なくとも2以上の縮合芳香族環の一方がアゾール又はアジンからなる複素環を形成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能である。また、機能上の改善がないまま嵩ばった分子を付加することを回避するため、Zで示される原子の数は18以下にすることが好ましい。

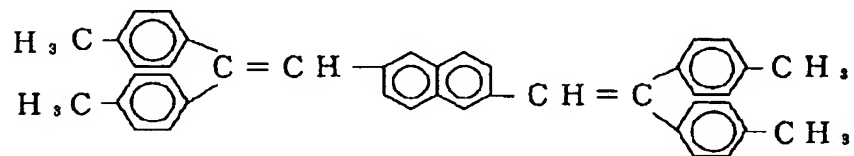
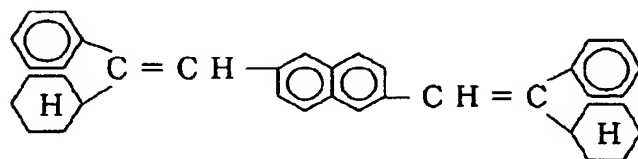
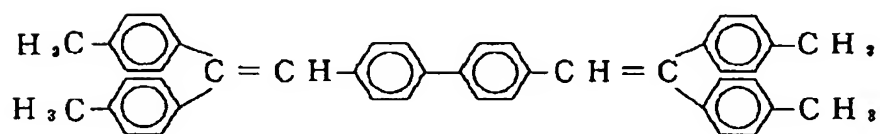
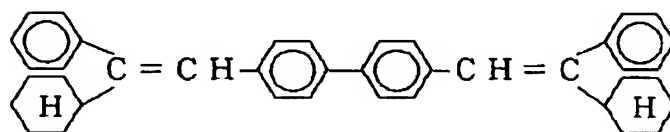
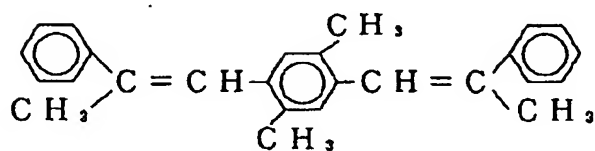
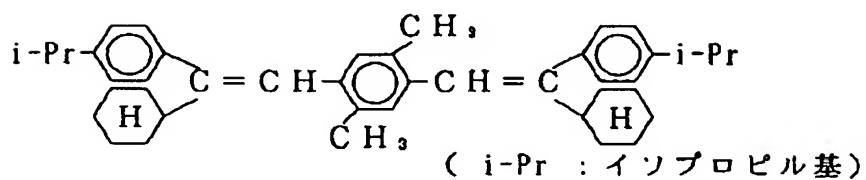
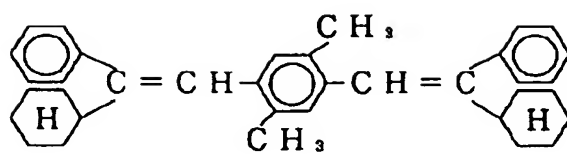
【0031】さらに、具体的にキレート化オキシノイド化合物を例示すると、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノールアルミニウム、トリス(5,7-ジブロモ-8-ヒドロキシキノリ

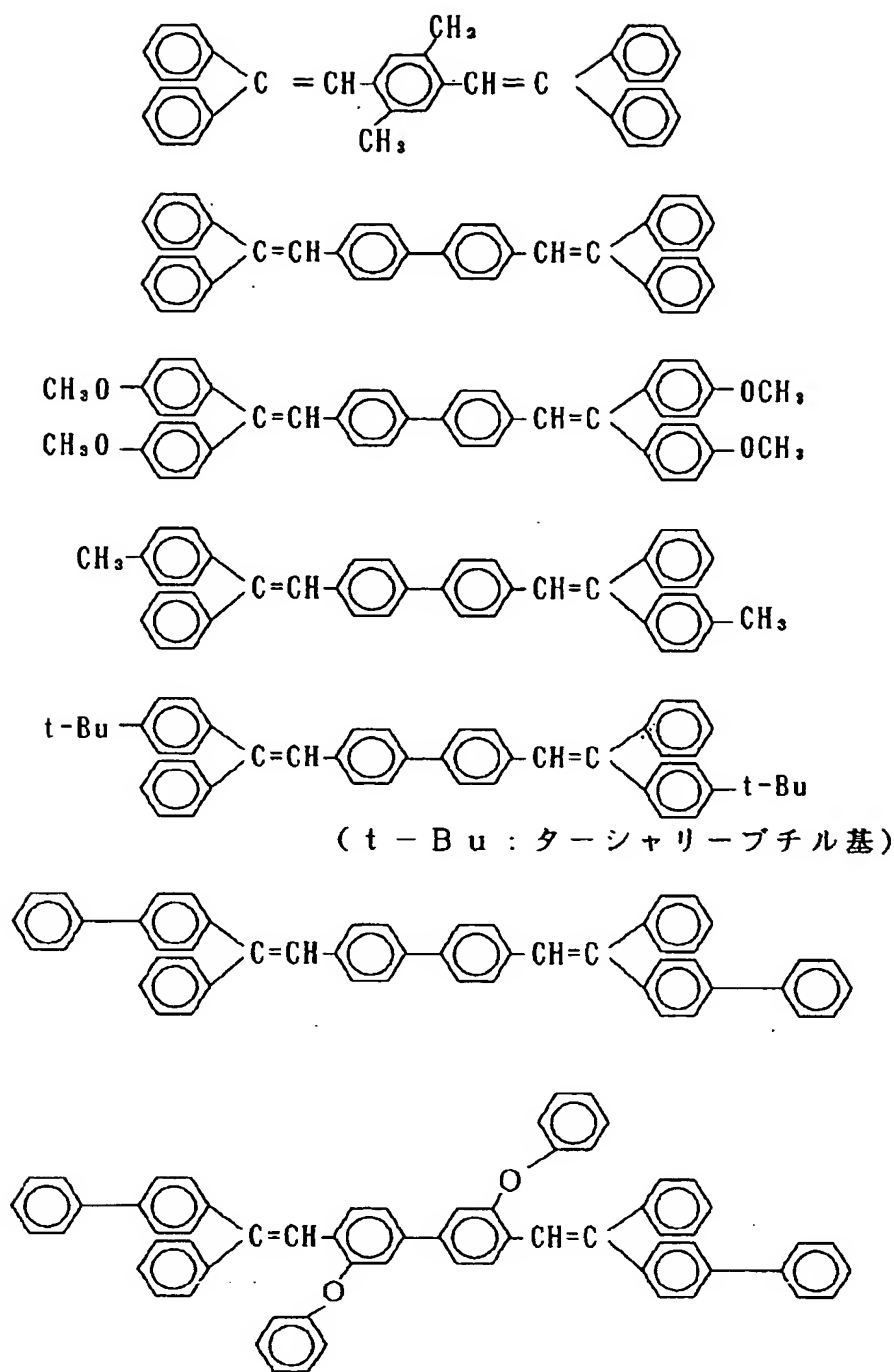
ノール)アルミニウムなどがある。

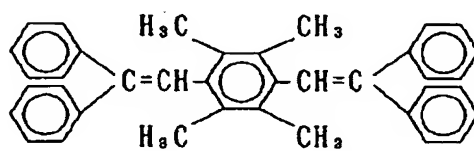
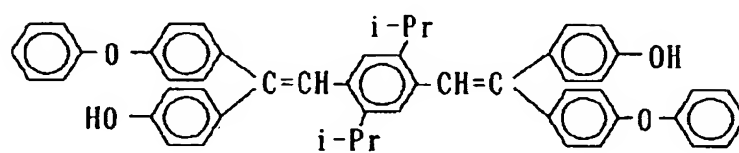
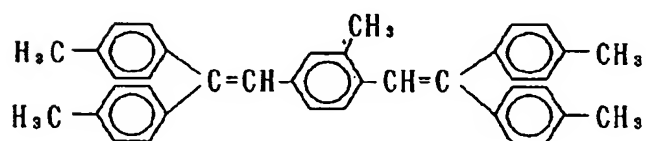
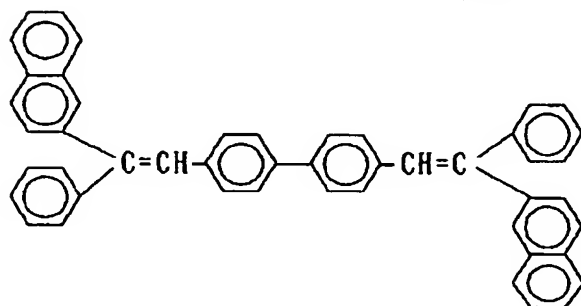
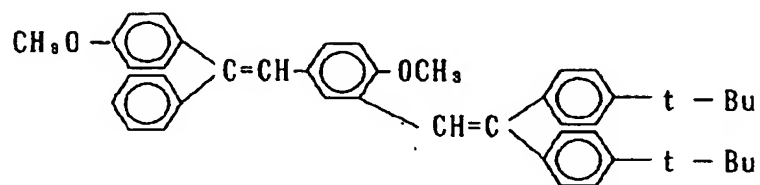
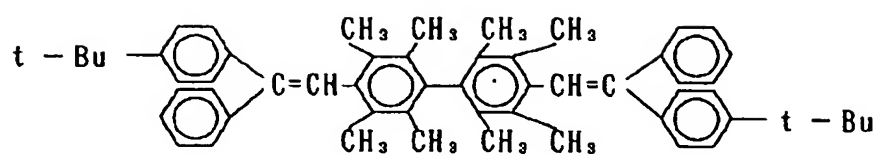
【0032】上記発光層の形成方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。また、上記発光層は樹脂などの結着材と共に溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。前記一般式(II)～(IV)で表される発光層の材料としては以下の化合物が挙げられる。

【0033】

【化5】



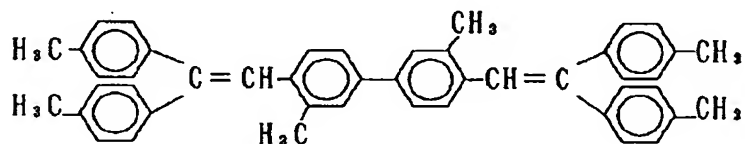
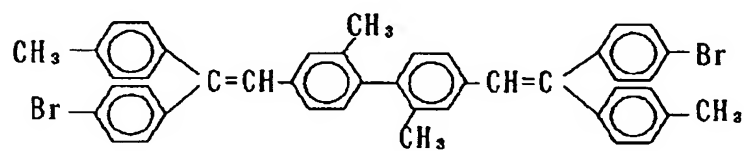
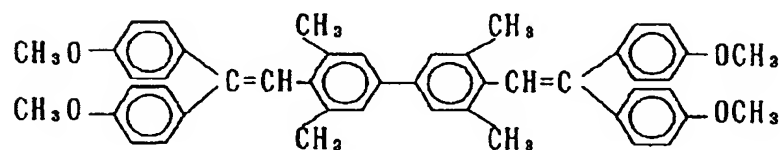
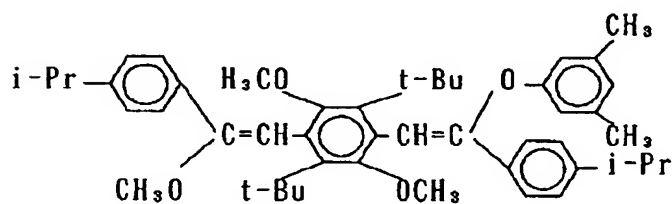
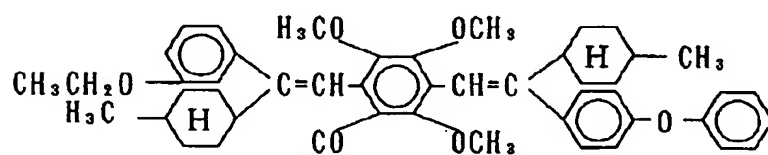
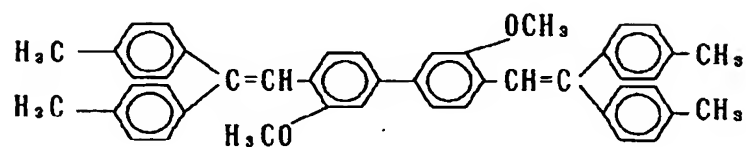
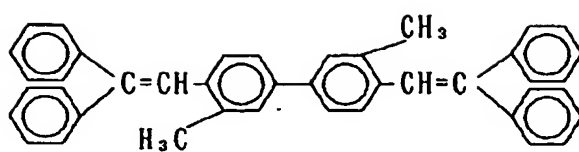


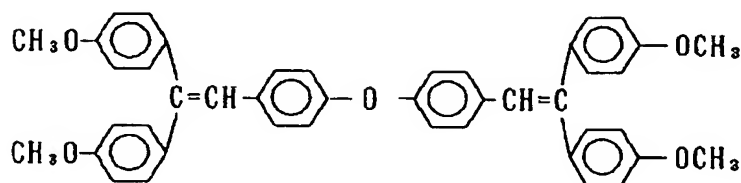
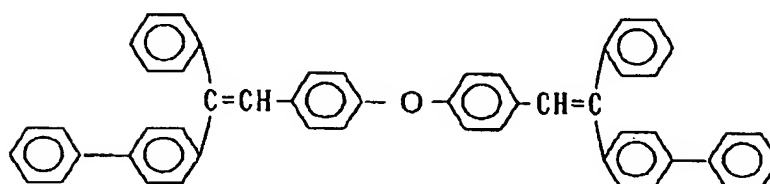
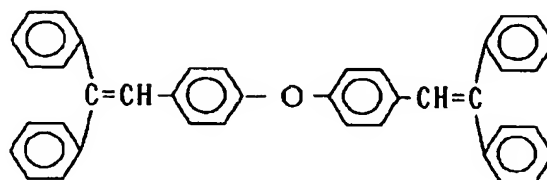
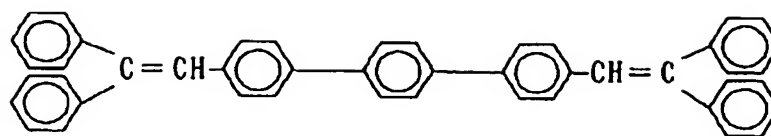


【0036】

【化8】



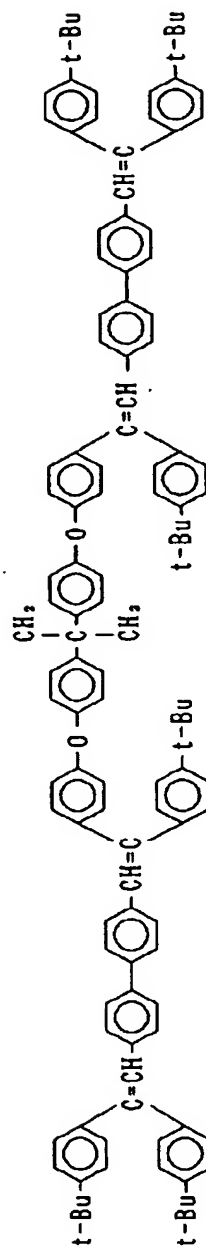
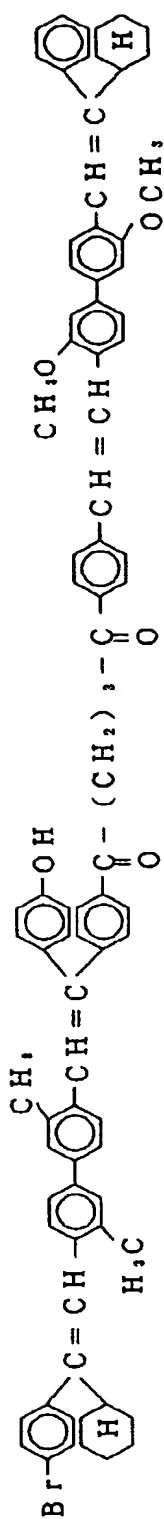
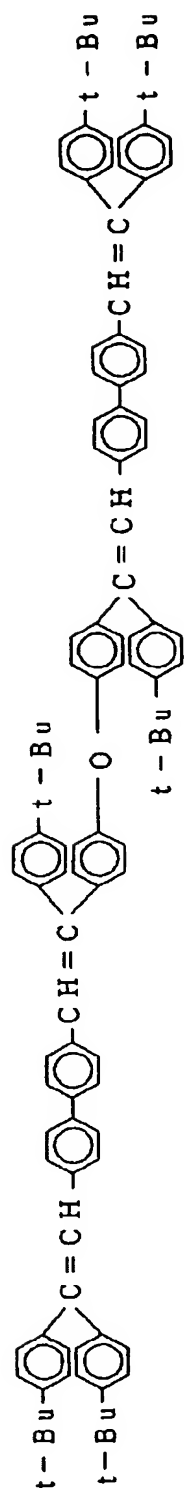




【0038】

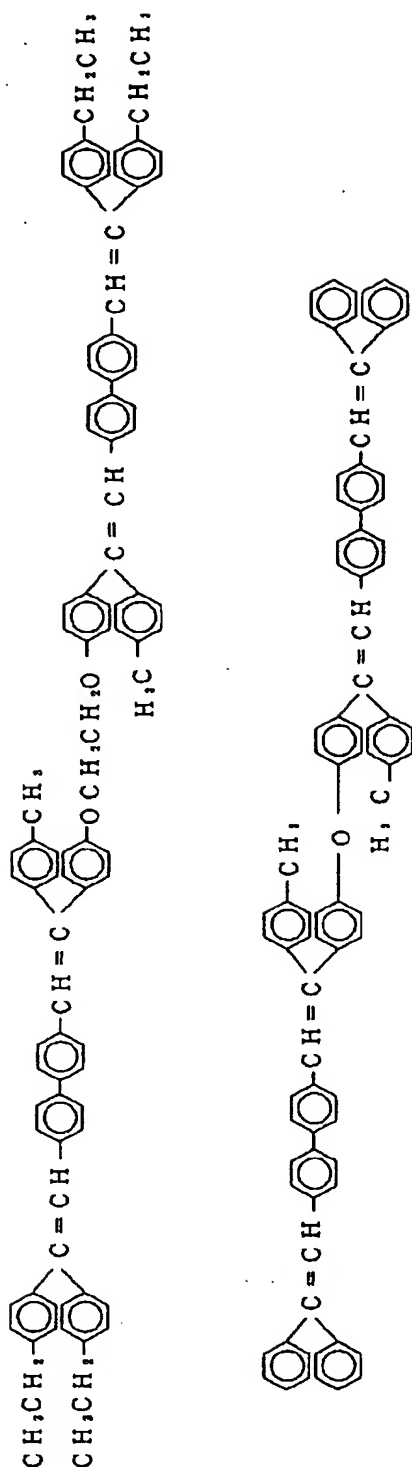
【化10】

【0039】  
【化11】



(14)

特開平9-92466



【0040】次に、正孔輸送領域層は、必ずしも該素子に必要なものではないが、発光性能の向上のため用いた方が好ましいものである。この正孔輸送領域層としては、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・

秒であればなお好ましい。また、電子を発光層内に留めておくため、発光層と陽極の反射性電極の間には電子障壁層を用いることができる。このような正孔輸送材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔輸送領域層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0041】該正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラズリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-7225

5号公報, 同62-47646号公報, 同62-36674号公報, 同62-10652号公報, 同62-30255号公報, 同60-93445号公報, 同60-94462号公報, 同60-174749号公報, 同60-175052号公報等参照)などを挙げることができる。さらに、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書), ポリシラン系(特開平2-204996号公報), アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報), 導電性高分子オリゴマー(特開平1-211399号公報), 特に含チオフェンオリゴマーなどが挙げられる。



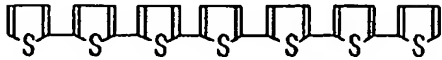
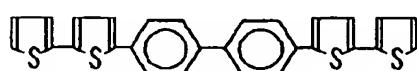
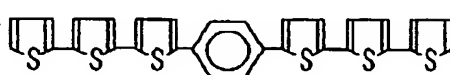
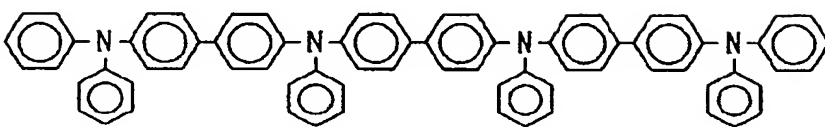
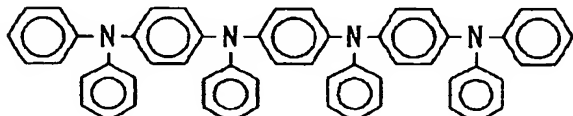
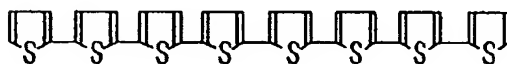
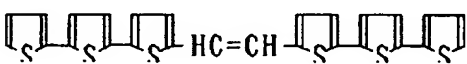

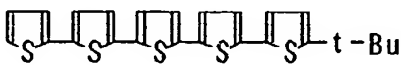
【0042】本発明においては、これらの化合物を正孔輸送材料として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報などに記載のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書, 特開昭53-27033号公報, 同54-58445号公報, 同54-149634号公報, 同54-64299号公報, 同55-79450号公報, 同55-144250号公報, 同56-119132号公報, 同61-295558号公報, 同61-98353号公報, 同63-295695号公報等参照), 特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。該ポリフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン; 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン銅(II); 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン亜鉛(II); 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ボルフィン; シリコンフタロシアニンオキシド; アルミニウムフタロシアニクロリド; フタロシアニン(無金属); ジリチウムフタロシアニン; 銅テトラメチルフタロシアニン; 銅フタロシアニン; クロムフタロシアニン; 亜鉛フタロシアニン; 鉛フタロシアニン; チタニウムフタロシアニンオキシド; マグネシウムフタロシアニン; 銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。

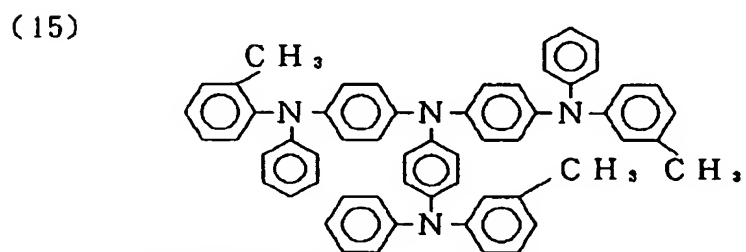
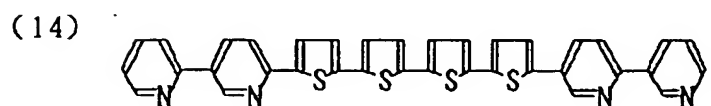
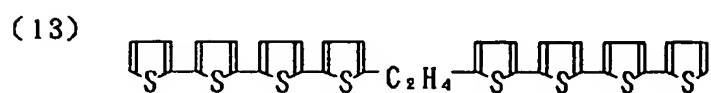
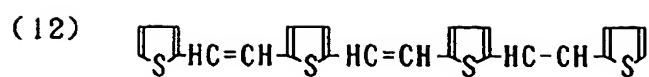
【0043】また該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフエニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル, 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン, 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン, N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル, 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン, ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフエニル)フェニルメタン, ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル, N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル, N, N, N-トリ(p-トリル)アミン, 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン, 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン, 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン, N-フェニルカルバゾール, 芳香族ジメチリデン系化合物などが挙げられる。

【0044】本発明のEL素子における該正孔輸送領域層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法, スピンコート法, LB法などの公知の薄膜法により製膜して形成することができる。この正孔輸送領域層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この正孔輸送領域層は、上記正孔輸送材料一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは、前記正孔輸送領域層とは別種の化合物からなる正孔輸送領域層を積層したものであってもよい。さらに、有機半導体層の材料としては、例えば、

【0045】

【化12】

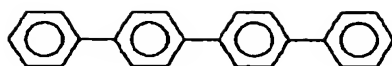
- (1) 
- (2) 
- (3) 
- (4) 
- (5) 
- (6) 
- (7) 
- (8) 
- (9) 
- (10) 
- (11) 



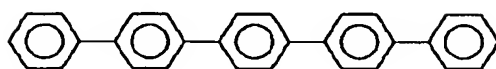
などを挙げることができる。一方、電子障壁層の材料として、例えば

【0047】  
【化14】

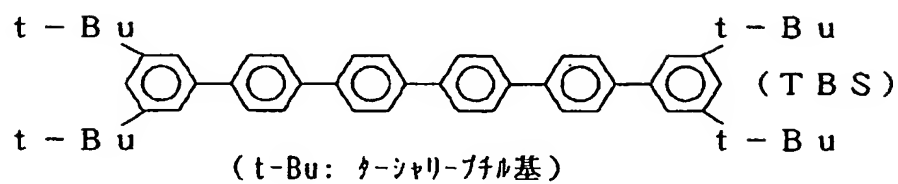
(1)



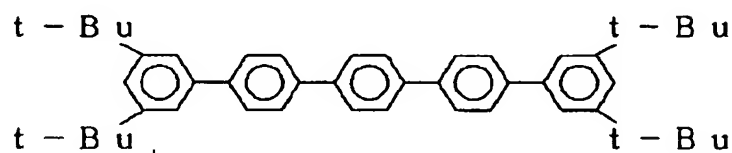
(2)



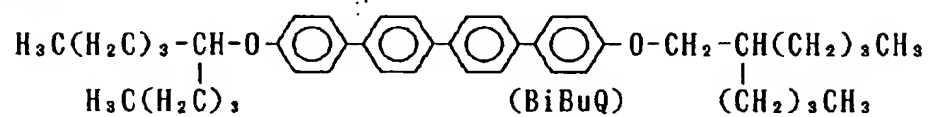
(3)



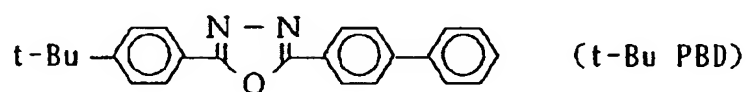
(4)



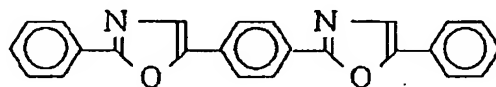
(5)



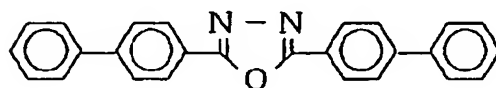
(6)



(7)

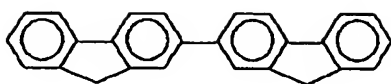


(8)

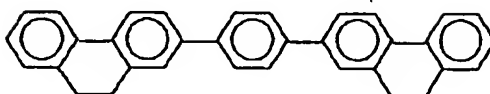




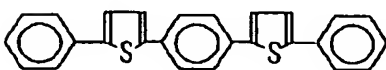
(9)



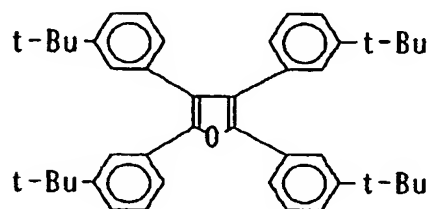
(10)



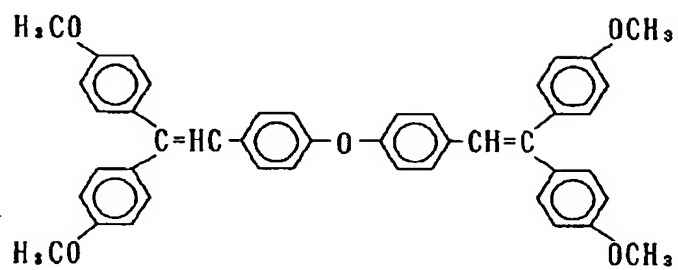
(11)



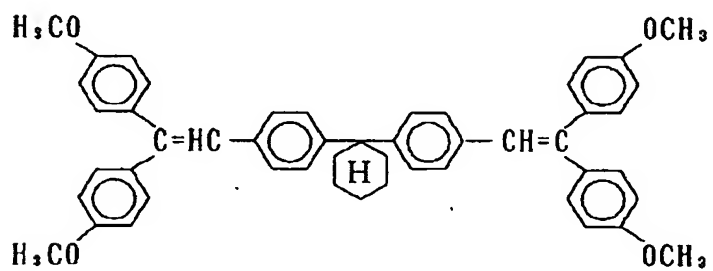
(12)



(13)



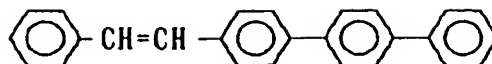
(14)



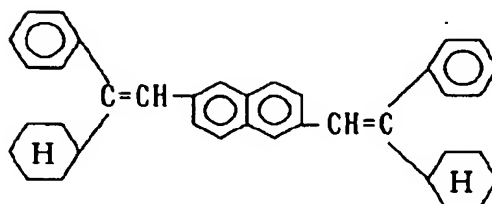
【0049】

【化16】

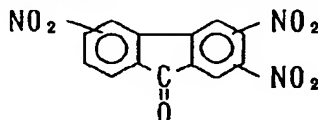
(15)



(16)



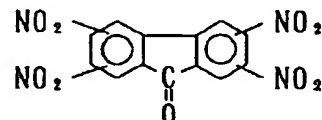
【0050】などを挙げるができる。また、該有機層部における電子注入層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子注入材料について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを



選択して用いることができる。該電子注入材料の好ましい例としては、

【0051】

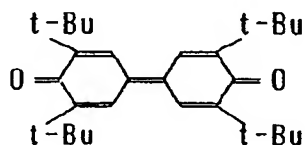
【化17】



【0052】などのニトロ置換フルオレン誘導体、特開昭57-149259号、同58-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、「ポリマー・プレプリント、ジャパン (Polymer Preprints, Japan)」第37巻、第3号、第681ページ (1988年) などに記載されている

【0053】

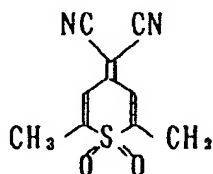
【化18】



などのジフェニルキノン誘導体、

【0054】

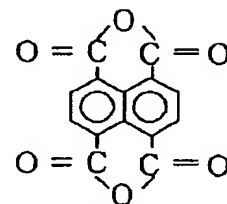
【化19】



などのチオピランジオキソド誘導体

【0055】

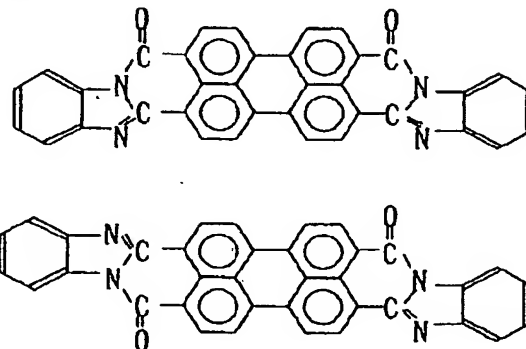
【化20】



【0056】などのナフタレンペリレンなど、複素環テトラカルボン酸無水物、あるいはカルボジイミドが挙げられる。さらに、「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (J. Appl. Phys.)」第27巻、第269ページ (1988年) などに記載されている

【0057】

【化21】

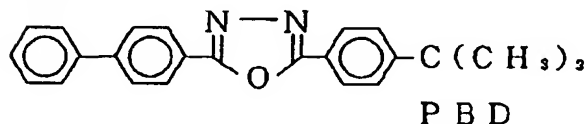


【0058】で表される化合物、特開昭60-69657号、同61-143784号、同61-148159号公報などに記載されているフルオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号、同61-2337

50号公報などに記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体、「アプライド・フィジクス・レターズ (Appl. Phys. Lett.)」第55巻, 第1489ページ (1989年) に記載されている下記のオキサジアゾール誘導体

【0059】

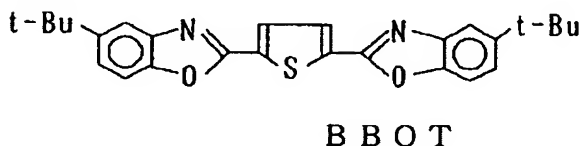
【化22】



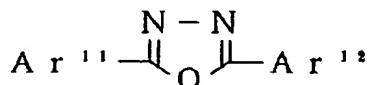
【0060】などを挙げるができる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入層を形成する材料として用いことが分かった。特に

【0061】

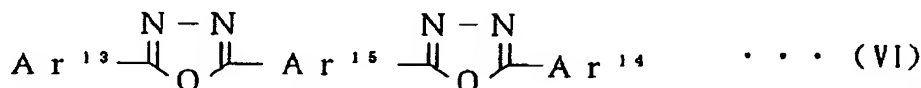
【化23】



【0062】で表される化合物が好適である。本発明の



... (V)



【0065】〔式中、Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>14</sup>は、それぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、Ar<sup>11</sup>とAr<sup>12</sup>及びAr<sup>13</sup>とAr<sup>14</sup>は、それぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、Ar<sup>15</sup>は置換又は無置換のアリール基を示す。〕で表される電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、

有機EL素子における電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、該層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。

【0063】さらに、該有機層部における付着改善層としては、電子伝達性に優れ、かつ発光層及び陰極に対して付着性の高い材料を含有するものが好ましい。このような材料としては、例えば8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、例えばオキシニ（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。具体的には、トリス（8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、並びにアルミニウム以外のインジウム、マグネシウム、銅、ガリウム、スズ、鉛の錯体などを挙げるができる。また、オキサジアゾール誘導体も好適であり、このオキサジアゾール誘導体としては、一般式 (V) 及び (VI)

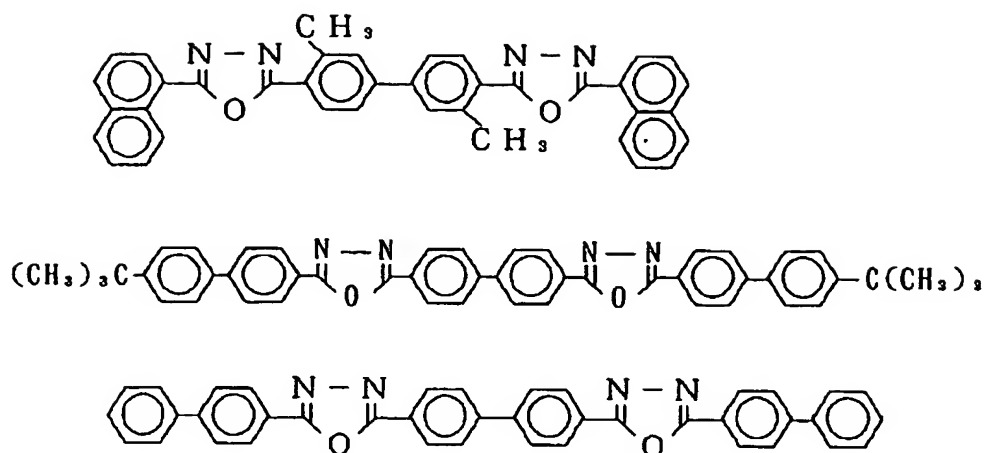
【0064】

【化24】

ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。該電子伝達化合物の具体例としては、前記したPBDをはじめ、

【0066】

【化25】



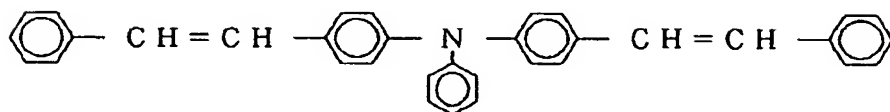
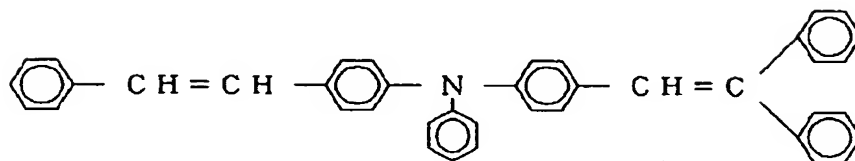
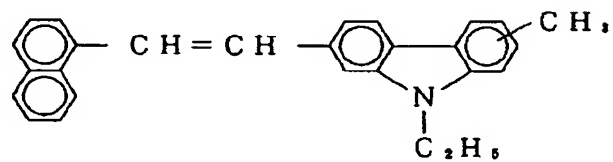
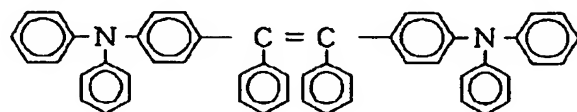
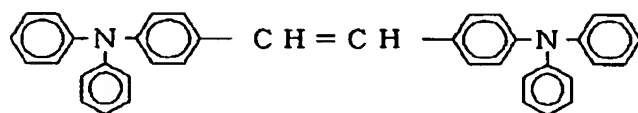
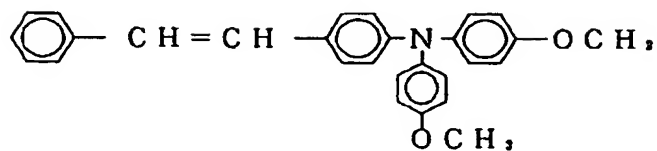
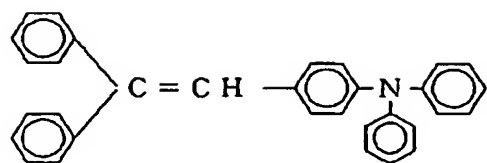
【0067】で表される化合物などが挙げられる。本発明の有機EL素子における付着改善層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。付着改善層としての膜厚は、通常5nm～5μmの範囲で選ばれる。この付着改善層は、これらの付着性材料一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは該層とは別種の化合物からなる付着改善性を積層したものであってもよい。このような付着改善層は、付着性の高い電子伝達化合物からなるものであって、電子注入層としての役割を果たすことはもちろんのことである。なお、有機層部を単層化する技術は公知であり、この技術においては、例えばポリスチレン、ポリカーボネート、ポリビニルカルバゾールなどの結着剤の中に、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料などを混合して均一化し、このものからなる単層を陽極の反射性電極と陰極の反射性電極との間に形成させる。この単層化技術は、例えば「日本高分子学会予稿集」1

991年、第40巻、第3591ページに記載されている。本発明においては、この技術による有機層部を用いることもできる。

【0068】本発明の有機層部に外層部より正孔を注入する際、同じ電界強度でより電荷注入性を向上させ、より多くの電荷量を注入するために電荷注入補助材を使用してもよい。この電荷注入補助材の有機層部の各層への添加量は、好ましくは各層の重量の19重量%以下、特に好ましくは0.05～9重量%である。ここで、電荷注入補助材の機能等の説明は、国際出願PCT/JP93/01198に記載されている通りである。電荷注入補助材として用いられる電子供与性スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体あるいはトリススチルルアリーレン誘導体は、具体的には、次の化合物が挙げられる。

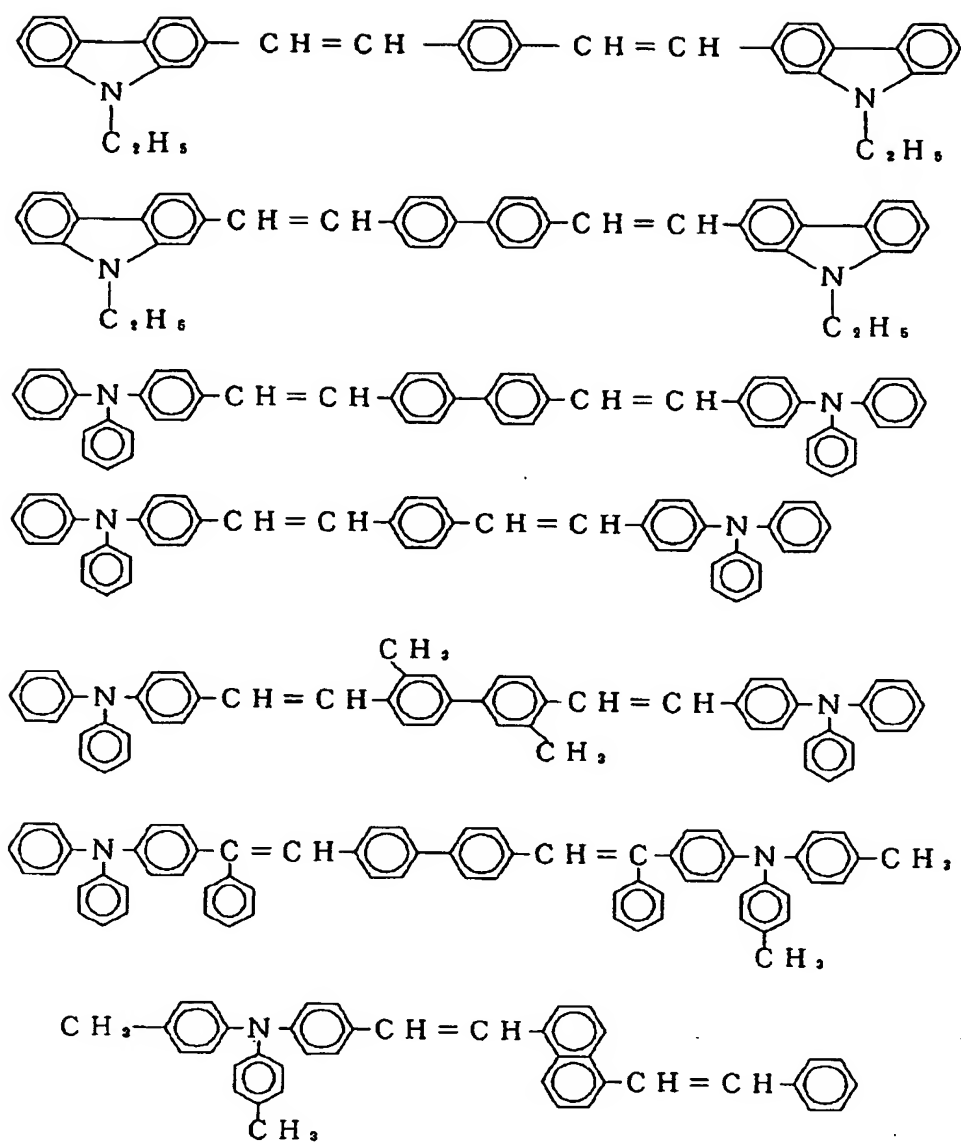
【0069】

【化26】



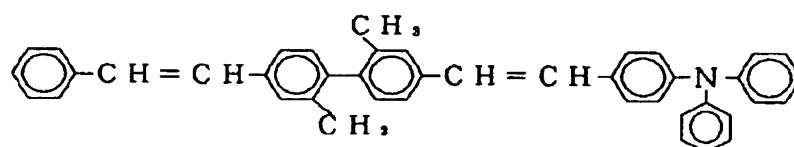
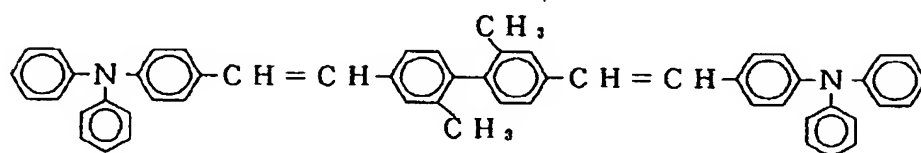
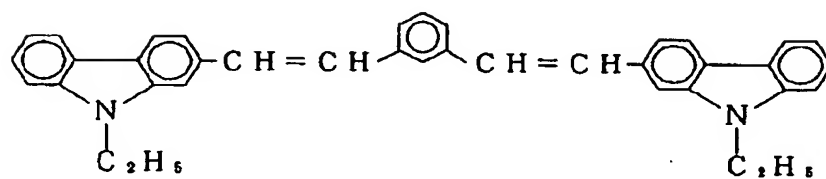
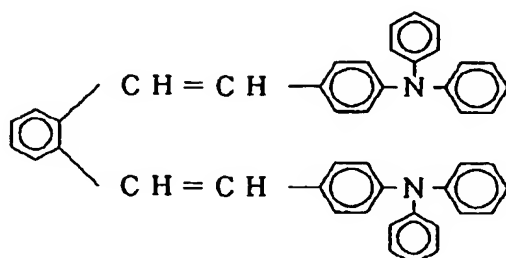
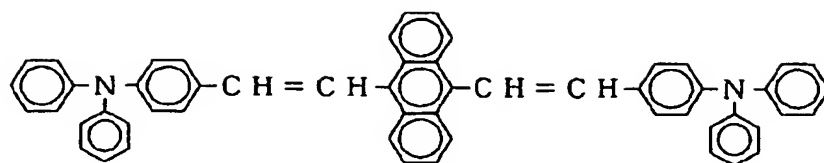
【0070】

【化27】



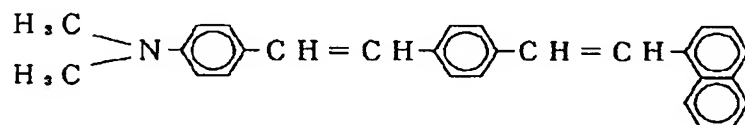
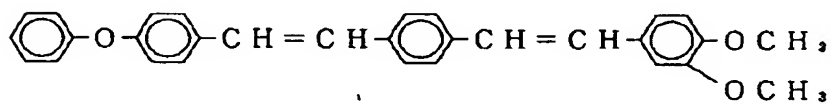
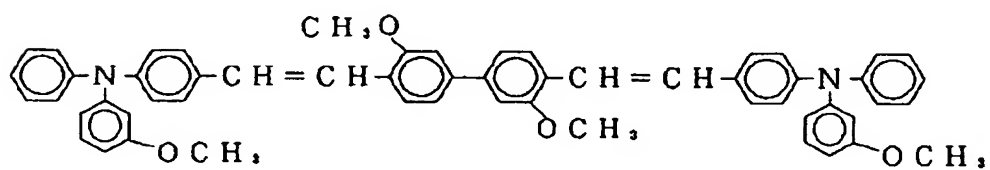
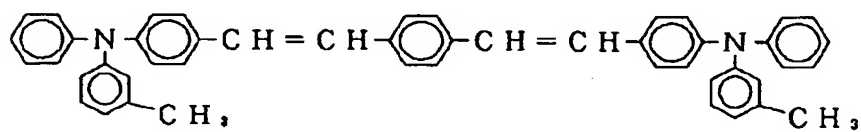
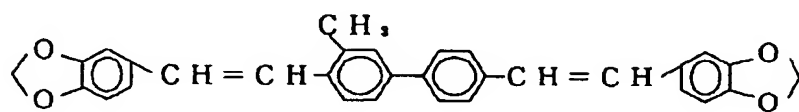
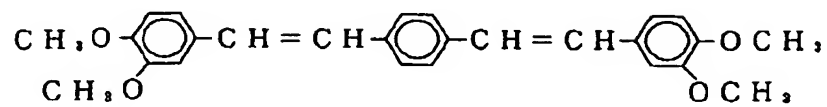
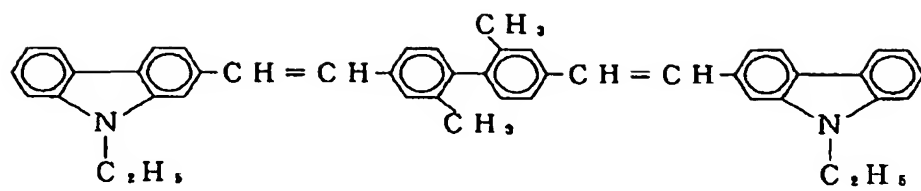
【0071】

【化28】



【0072】

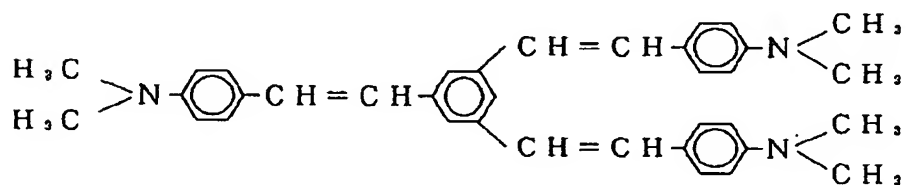
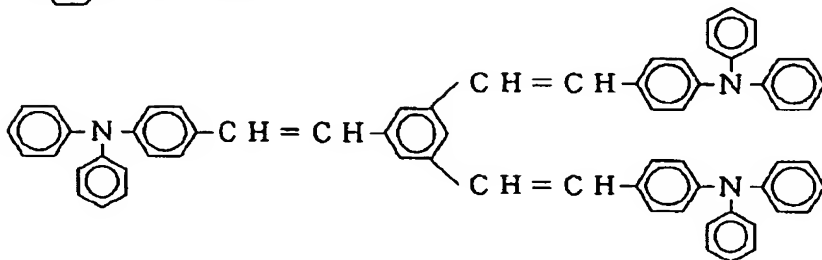
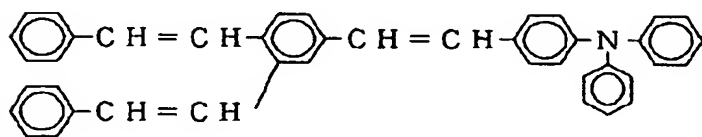
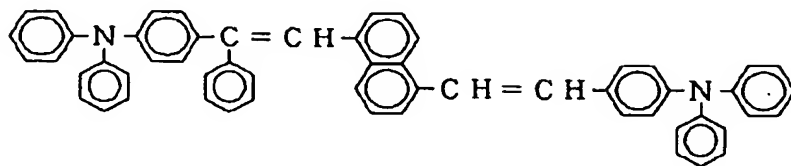
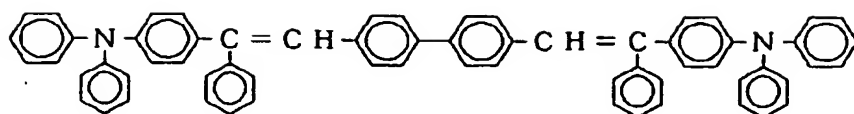
【化29】



【0073】

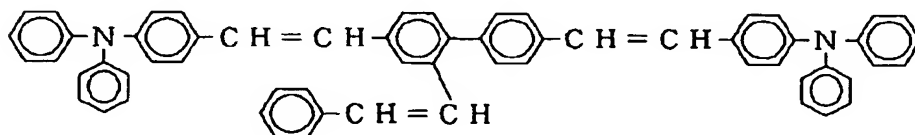
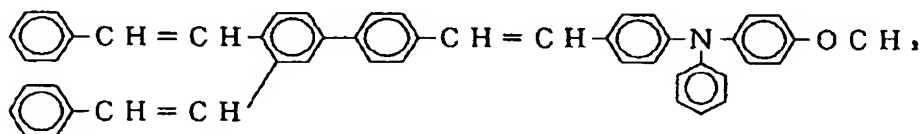
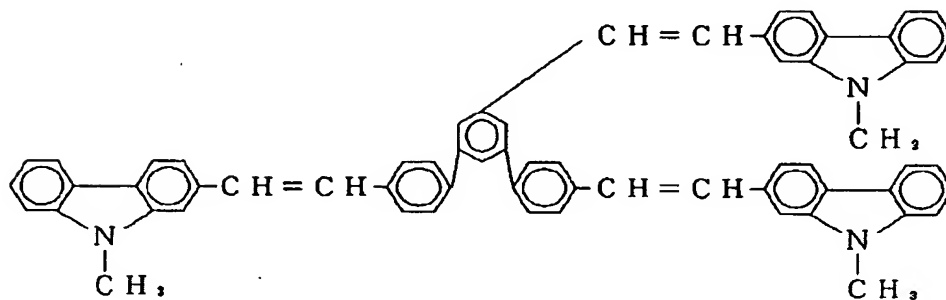
【化30】



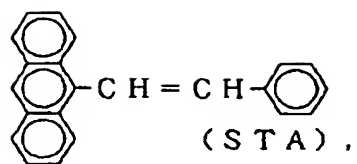


【0074】

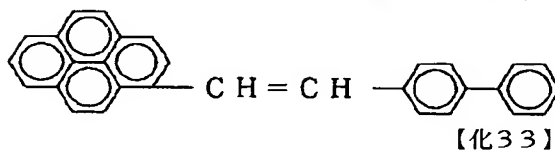
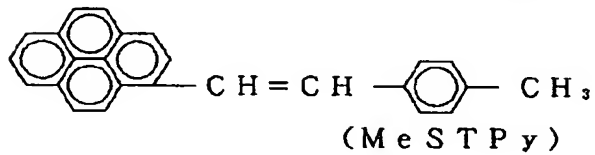
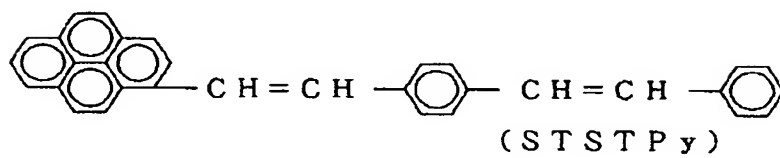
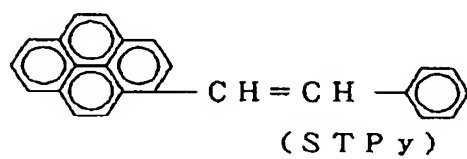
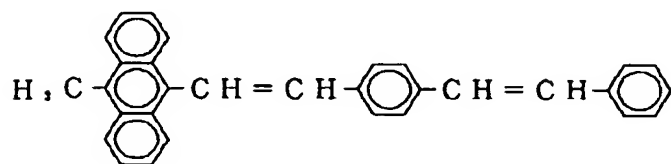
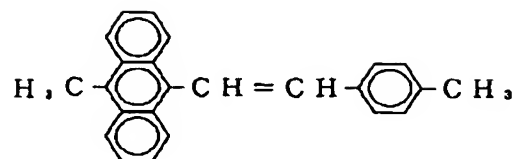
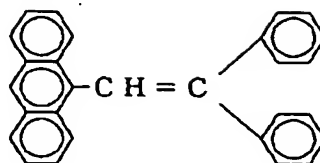
【化31】



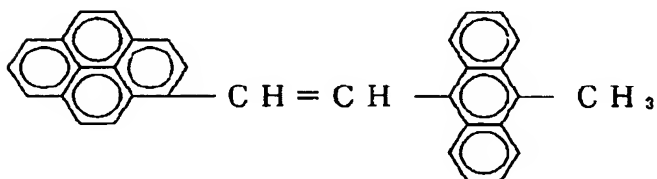
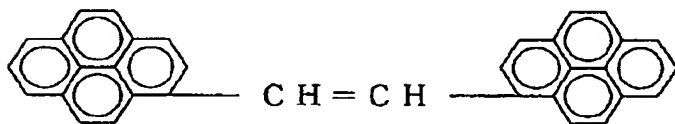
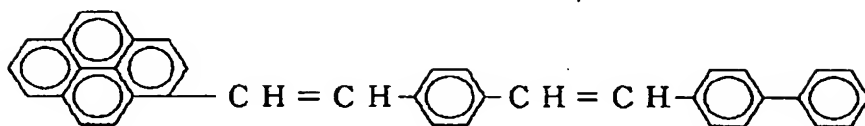
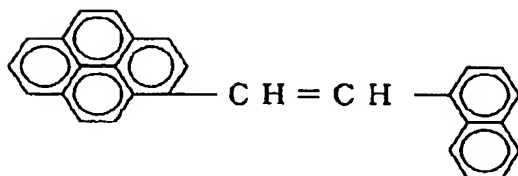
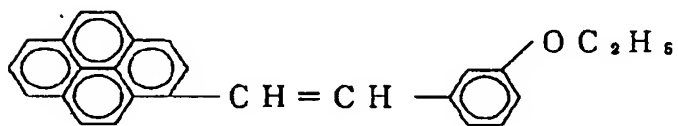
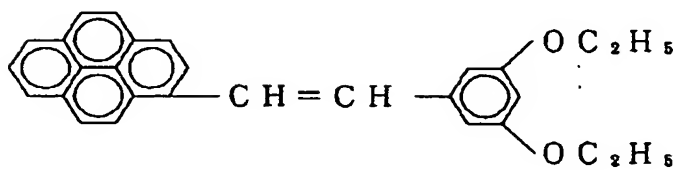
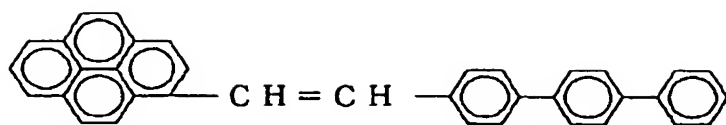
【0075】



【化32】

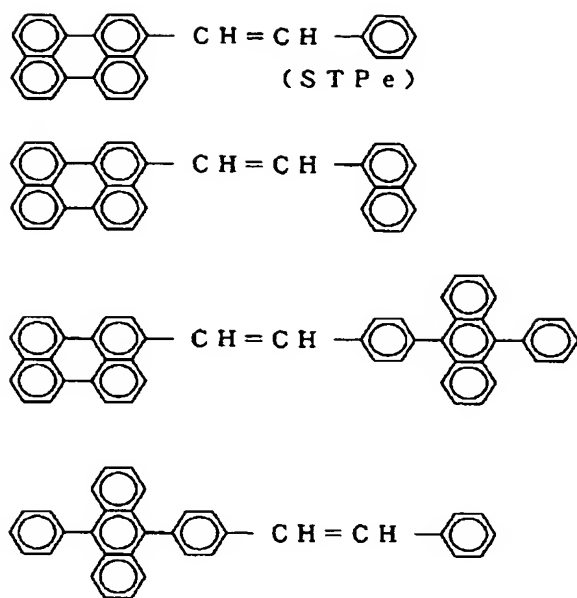


【0076】



【0077】

【化34】



【0078】本発明のEL素子においては、このような有機層部は、青色領域の放出光を与えるように選定するのが有利である。次に、本発明のEL素子の好適な作製法を、蛍光変換膜／基板／反射性電極Ⅰ／正孔輸送領域層／発光層／電子注入層／反射性電極Ⅱの構成を例に挙げて説明すると、まず適当な透明基板上に、蒸着やスパッタリングなどの方法により、所望の膜厚の反射性電極Ⅰ（陽極）を作製したのち、正孔輸送材料、発光材料及び電子注入材料からなる各薄膜を形成させる。

【0079】この薄膜化の方法としては、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。該薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 $10^{-5}$ ～ $10^{-8}$  Pa、蒸着速度0.01～50 nm/sec、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこれらの層の形成後、その上に反射性電極Ⅰ（陰極）を、通常10～500 nm好ましくは、50～200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により設ける。次いで、上記透明基板の反対面に、スピンコート法や印刷法などにより、通常500～5000 nm、好ましくは1000～5000 nmの範囲の膜厚になるように蛍光変換膜を設ける。

【0080】このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧5～40 V程度を印加すると、色純度の高い発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になった

ときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。本発明のEL素子は、有機層からの放出光の方向性が消去され、等方化されているので、視野角が極めて広いという特徴がある。なお、青色光の方向性が残る場合は、青色発光部位の反射性電極の反射率を小さくするか、又は透明層に拡散性をもたせばよい。この拡散性は、例えば透明層に光を拡散する白色無機微粒子を含有させることにより、あるいは、透明層の表面に凹凸をつけることにより達成できる。さらに、本発明においては、従来の蛍光変換膜を設けた素子に比べて高効率化が可能で、高い効率を有する多色発光素子が実現できる。

#### 【0081】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 比較例1

##### 微小共振器素子の作製

屈折率1.54の白板ガラス上に、放出光波長の中心 $\lambda = 460$  nmとして、光学膜厚 $\lambda/4$ の周期の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  からなる膜厚12800 nmの誘電体多層膜鏡〔日本真空光学社製、 $\text{TiO}_2$  の屈折率2.3、 $\text{SiO}_2$  の屈折率1.47、反射率95%〕を用意した。この上に、基板温度を60℃として、DCマグネトロンスパッタリングにより、膜厚100 nmの $\text{InZnO}$ 膜を製膜した。なお、スパッタリングターゲットとして、酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなり、かつ $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$  原子比が0.74の焼結体を用いた。また、スパッタリング条件としては、真空槽内をアルゴンガスと酸素ガスとの混合ガス（体積比1000:2.8）で満たし、真空圧 $2 \times 10^{-3}$  Torrにてターゲット印加電圧を420 Vとした。このようにして製膜された $\text{InZnO}$ 膜は透明導電膜であり、屈折率は2.0であった。

【0082】次に、この $\text{InZnO}$ 膜上に、真空蒸着法により、正孔注入層としてMTDATAを68 nm積層したのち、正孔輸送層としてNPDを20 nm積層した。次いで、発光層としてDPVBiを40 nm積層した。この際、PAVBiをドーパントとして発光層に3重量%混入するように同時に蒸着した。その後、電子輸送層として8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体（Alq）を20 nm積層し、最後にマグネシウム：銀混合電極を150 nm積層した。このマグネシウム：銀混合電極は、マグネシウムの蒸着速度1.7 nm/秒、銀の蒸着速度0.1 nm/秒にて同時蒸着法により製膜した。このようにして、マグネシウム：銀混合電極からなる陰極の反射性電極（反射率85%）と、誘電体多層膜（ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ）／透明電極（ $\text{InZnO}$ ）からなる陽極の反射性電極との間に、有機層が挟持された有機EL素子（微小共振器素子）が得られた。第1表に、それぞれの層の膜厚、屈折率及び光学膜厚を示す。

【0083】

【表1】

第 1 表

各 層		膜 厚 (nm)	屈折率	光学膜厚 (nm)
種 類	材 料			
電子輸送層	Alq	20	1.7	34
発光層	DPVBi PAVBi	40	1.68	67
正孔輸送層	NPD	20	1.7	34
正孔注入層	MTDATA	68	1.7	115
透明電極	InZnO	100	2.0	200
誘電体多層膜	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	12800	1.84 (有効 屈折率)	585・

(\*: 文献に基づき有効光学膜厚を算出した)

【0084】このEL素子における反射性界面は、誘電体多層膜(TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)と透明電極(InZnO)との界面及びAlq膜とマグネシウム：銀混合電極との界面であるから、この二つの反射性界面間の光学膜MTDATA

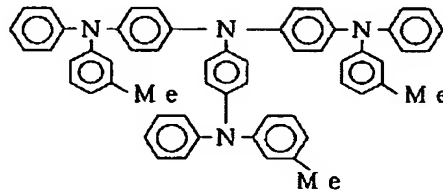
厚は、第1表から34+67+34+115+200=450nmとなる。また、マグネシウム：銀混合電極での位相変化量が $\pi$ 、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>誘電体多層膜での位相変化量が(有効光学膜厚) $\times 4\pi/\lambda$ である。したがって、式(1)

$$(nd) \times 4\pi/\lambda + \phi = 2m\pi \quad \dots (1)$$

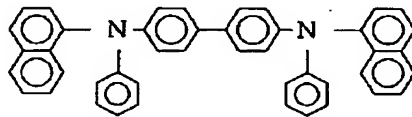
は、 $450 \times 4\pi/\lambda + 585 \times 4\pi/\lambda + \pi = 2m\pi$  となり、 $\lambda = 460\text{nm}$ 、 $m = 5$ で満足される。次に、この素子に電圧7Vを印加し、発光テストを行ったところ、正面輝度600cd/m<sup>2</sup>が2mA/cm<sup>2</sup>の電流値にて得られた。また、図4に示すように、角度 $\theta$ だけ視野角を変えて測定したところ、正面の発光強度が1/2となる角度は20°であり、視野角が極めて狭いことが判明した。ただし、正面より測定した際のCIE色度座標は(0.12, 0.13)であり、青色として色純度は優れていた。なお、分光によるEL光のピーク波長は462nmであり、設計どおりであった。なお、図4において、1は基板、4は有機層、6は誘電体多層膜、7はInZnO膜、8はMg：Ag混合電極である。

【0085】

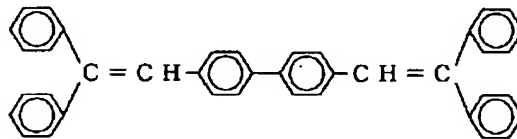
【化35】



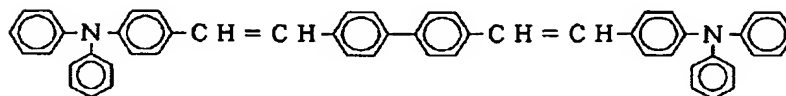
NPD



DPVBi



PAVBi



【0086】実施例1

比較例1と同様にして素子を作製し、そのガラス基板の

EL素子がある面と反対の面に、クマリン6を0.03モル/kg濃度でポリ塩化ビニル樹脂(分子量2000)に分散したものをシクロヘキサノンに溶解してなるインキを塗布して、緑色蛍光変換膜を20000nmの厚さで設けた。次に、このようにして緑色蛍光変換膜が設けられたEL素子に、電圧7Vを印加して発光テストを行ったところ、CIE色度座標(0.28, 0.62)の黄味緑色の発光が生じていることが確認された。正面輝度は50cd/m<sup>2</sup>、電流値は2.0~2.1mA/cm<sup>2</sup>であった。また、比較例1と同様にして、発光強度が1/2となる角度を測定したところ、65°であり、著しく視野角が広がっており、本発明の顕著な効果を確認した。

#### 【0087】比較例2

実施例1において、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>からなる誘電体多層膜を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、緑色蛍光変換膜を設けたEL素子を作製した。次に、このEL素子に電圧7Vを印加して発光テストを行ったところ、CIE色度座標(0.28, 0.63)の黄味緑色の発光が生じていることが確認された。正面輝度は36cd/m<sup>2</sup>、電流値は2.0~2.1mA/cm<sup>2</sup>であった。正面輝度について、実施例1と比較例2とを比較すると、実施例1の方がかなり大きいことが分かる。これは、実施例1においては、緑色蛍光変換膜の変換効率が、波長460nm付近で最大になるためであり、本発明の素子は変換効率を向上させることが判明した。このように、本発明においては、蛍光変換膜の効率が最大となる波長において、微小共振器素子の放出光強度を最大としうするため、変換効率を向上させることができる。

#### 【0088】実施例2

実施例1において、緑色蛍光変換膜の代わりに赤色蛍光変換膜を設けた以外は、実施例1と同様にしてEL素子を作製した。なお、赤色蛍光変換膜は、ローダミン含有顔料を43重量%濃度でポリ塩化ビニル樹脂(分子量2000)に分散したものをシクロヘキサノンに溶解してなるインキを用いて設けた。次に、この素子に電圧7Vを印加して発光テストを行ったところ、CIE色度座標(0.60, 0.31)の赤色の発光が生じていることが

確認された。また、比較例1と同様にして、発光強度が1/2となる角度を測定したところ、68°であり、著しく視野角が広がっていた。

#### 【0089】実施例3

比較例1と同様にして作製した素子の反対面に、実施例1及び実施例2で調製したインキを用い、スクリーン印刷により、緑色蛍光変換膜と赤色蛍光変換膜をパターンニングした。次に、この素子に電圧7Vを印加して発光テストを行ったところ、緑色蛍光変換膜を設けた部分、赤色蛍光変換膜を設けた部分及び蛍光変換膜を設けていない部分より、それぞれ緑、赤及び青色の発光が出ているのが観察された。

#### 【0090】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、視野角が極めて広い上、色純度が高く、高効率の多色発光素子を提供することができ、例えば情報用ディスプレイや数文字表示素子などとして好適に用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機EL素子の構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】 反射性界面間の光学膜厚の説明図である。

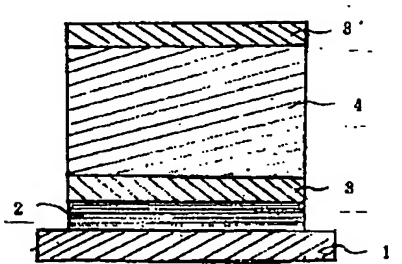
【図3】 本発明の多色発光素子の構成の一例を示す概略断面図である。

【図4】 実施例及び比較例において、EL素子の視野角を求めるための説明図である。

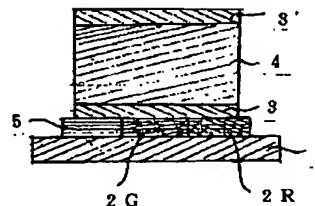
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 蛍光変換膜
- 2G 緑色蛍光変換膜
- 2R 赤色蛍光変換膜
- 3 反射性電極I
- 3' 反射性電極II
- 4 有機層
- 5 透明層
- 6 誘電体多層膜
- 7 InZnO膜
- 8 Mg:Ag混合電極

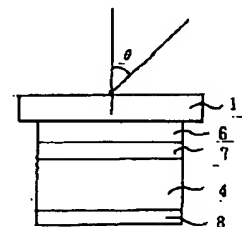
【図1】



【図3】



【図4】



【図2】

